

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04340454
PUBLICATION DATE : 26-11-92

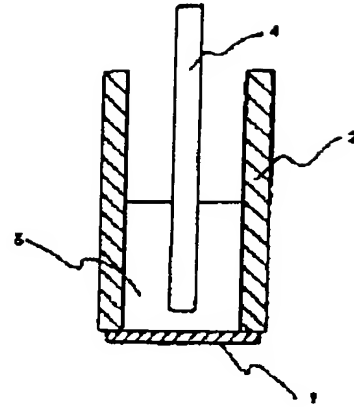
APPLICATION DATE : 17-05-91
APPLICATION NUMBER : 03112841

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : OKI NAOTO;

INT.CL. : G01N 27/333

TITLE : CHLORINE ION SELECTIVE
MEMBRANE AND ELECTRODE



ABSTRACT : PURPOSE: To extend the life of a chlorine ion selective membrane and electrode by adding amine having a long chain alkyl group as an additive.

CONSTITUTION: A chlorine ion selective electrode is formed by filling the chamber formed by bonding a responsive membrane 1 and an electrode body 2 made of polyvinyl chloride by tetrahydrofran with an aqueous sodium chloride solution 3 and inserting an internal electrode 3 made of silver/silver chloride in said solution 3. The responsive membrane 1 contains a quaternary onium salt having four 14 C or more alkyl groups being a responsive substance, 12C or more alkyl alcohol being a plasticizer and 10C or more primary or secondary alkylamine being an additive. Amine having a long chair alkyl group suppresses the separation of the quaternary onium salt such as a quaternary ammonium salt or alkyl alcohol from a materix material as a binder to stabilize the membrane and enhances the life of a chlorine ion selective membrane and electrode.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-340454

(43) 公開日 平成4年(1992)11月26日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/333

7235-2 J

G 0 1 N 27/30

3 3 1 C

審査請求 未請求 請求項の数2(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平3-112841

(22) 出願日 平成3年(1991)5月17日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 沖 直人

茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立

製作所那珂工場内

(74) 代理人 弁理士 高田 幸彦

(54) 【発明の名称】 塩素イオン選択性膜および電極

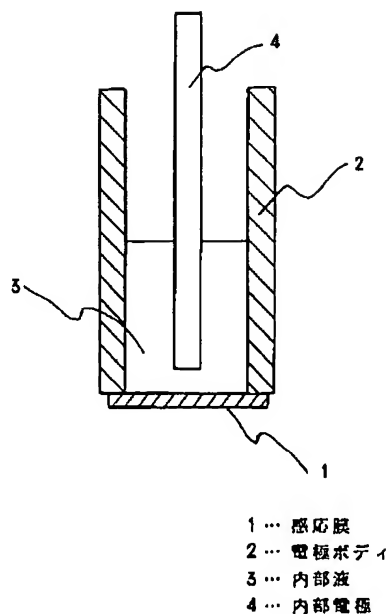
(57) 【要約】

【目的】 イオン選択性膜及びイオン選択性電極を技術分野とする。高い選択性を維持したまま塩素イオン選択性膜を長寿命化することが技術的課題である。

【構成】 塩素イオン選択性電極は図1に示される感応膜1を接着し内部液3を充填した電極ボディ2と内部電極4より構成される。感応膜1は添加剤としてアルキルアミンを含む。

【効果】 塩素イオン選択性電極を長寿命化できる。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数が14以上のアルキル基を4個有する第4級オニウム塩を感応物質とし、炭素数が12以上のアルキルアルコールを可塑剤とする高分子支持液膜形の塩素イオン選択性膜において、炭素数が10以上の第1級あるいは第2級アルキルアミンを添加剤とすることを特徴とする塩素イオン選択性膜。

【請求項2】炭素数が14以上のアルキル基を4個有する第4級オニウム塩を感応物質とし、炭素数が12以上のアルキルアルコールを可塑剤とする高分子支持液膜形の塩素イオン選択性電極において、炭素数が10以上の第1級あるいは第2級アルキルアミンを添加剤とすることを特徴とする塩素イオン選択性電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塩素イオン選択性膜、塩素イオン選択性膜を感応膜とする塩素イオン選択性電極に関する。

【0002】

【従来の技術】第4級アンモニウム塩等のイオン交換形の感応物質では陰イオンに対する選択性の序列がホフマイスター順列に従い、従来では塩素イオンに対し高い選択性を有する感応物質は知られていなかった。しかし最近になり、長鎖アルキル基を4個持つ第4級アンモニウム塩が従来の第4級アンモニウム塩に比べ、塩素イオンに対し高い選択性を示すことが報告された（日本化学会第58春季年会講演予稿集I P361（1989））。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】長鎖アルキル基を4個持つ第4級オニウム塩を感応物質とし、長鎖アルキルアルコールを可塑剤とする高分子支持液膜形の塩素イオン選択性膜は塩素イオンに対し高い選択性を有するが寿命が短い。請求項1では、塩素イオン選択性膜の寿命の向上を目的とした。請求項2では、塩素イオン選択性膜の寿命向上により塩素イオン選択性電極の寿命を改善することを目的とした。

【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明の膜において、アルキルアミンを添加剤として用いた。請求項2の発明の電極において、感応膜にアルキルアミンを添加剤として用いた。

【0005】

【作用】塩素イオン選択性膜における第1級あるいは第2級アルキルアミンの働きについて以下に述べる。感応膜を構成する感応物質及び可塑剤はいずれも親油性の長鎖アルキル基と親水基（第4級オニウム塩では正に荷電した窒素イオンあるいはリンイオン、アルキルアルコールでは水酸基）の両者を保持している。親水基のために、感応物質及び可塑剤はいずれもポリ塩化ビニル等の

親油性母材との相容性は悪く、両者は母材から分離しやすい。これに対し、長鎖アルキル基を持つアミンはバインダーとして第4級アンモニウム塩等の第4級オニウム塩やアルキルアルコールが母材から分離することを抑制し、膜を安定化させる。

【0006】

【実施例】請求項1の実施例として、以下の感応膜を製作した。感応物質としたテトラオクタデシルアンモニウム塩を20重量%、可塑剤としてテトラデシルアルコールを34重量%、添加剤としてジオクタデシルアミンを1重量%、母材としてポリ塩化ビニルを45重量%になるように秤量し、テトラヒドロフランで溶解後キャスト法で製膜した。本膜10グラムを塩素イオン100mmol/l、臭素イオン100mmol/l含む水溶液に25℃で1時間浸漬させた後、本膜を水溶液より引上げ同量の蒸留水に浸漬した。蒸留水は膜からのイオンの溶離によって、塩素イオン1mmol/l、臭素イオン2mmol/lの濃度になった。同一条件で100回の吸着操作を繰返し、吸着量が初期の半分になったことを確認した。ブランクテストとして、アミンを含まない膜（テトラオクタデシルアンモニウム塩20重量%、テトラデシルアルコール34重量%、ポリ塩化ビニル46重量%）を製作し、上記と同一条件の吸着実験では50回の吸着操作の繰返しで吸着量は半減した。両者の膜の寿命試験の比較から、アミンの添加により膜の寿命が倍増したことが示された。

【0007】請求項2の第1の実施例として、以下の電極を製作した。感応物質としたテトラヘキサデシルアンモニウム塩を20重量%、可塑剤としてペンタデシルアルコールを40重量%、添加剤としてオクタデシルアミンを0.5重量%、母材としてポリ塩化ビニルを39.5重量%含む膜を製作した。又、上記膜のブランク膜を製作した（テトラヘキサデシルアンモニウム塩20重量%、ペンタデシルアルコール40重量%、ポリ塩化ビニル40重量%の膜組成）。上記2種類の膜を感応膜として、以下の手順で塩素イオン選択性電極を製作した。本電極の正面断面図を図1に示した。感応膜1をポリ塩化ビニル製電極ボディ2にテトラヒドロフランで接着後、10mmol/lの塩化ナトリウム水溶液3で満たし、銀/塩化銀製の内部電極4を挿入し塩素イオン選択性電極とした。本電極及びブランク電極の基本特性を検討した。いずれの電極も塩素イオンの検量線は0.0001~0.5mol/lの濃度範囲で直線となり、スローブ感度は-52~-53mV/decadeの感度を示した。炭酸水素イオンに対する選択係数は単独溶液法で0.1~0.15と良好であった。次にプール血清を試料として寿命試験を行った。本電極では6000検体測定後も-45mV/decadeのスローブ感度を示したのに対し、ブランク電極では2000検体測定時に-45mV/decadeにスローブ感度が低下し、アミンの添加により電極寿命が

3

3倍に向上したことが確認された。

【0008】請求項2の第2の実施例として、以下の電極を製作した。感応物質としてヘキサデシル基1個、オクタデシル基3個有するヘキサデシルトリオクタデシルホスホニウム塩を15重量%、可塑剤としてテトラデシルアルコールを40重量%、添加剤としてジオクタデシルアミンを0.3重量%、母材としてポリ塩化ビニルを44.7重量%含む膜を製作した。又、上記膜のブランク膜（ヘキサデシルトリオクタデシルホスホニウム塩15重量%、テトラデシルアルコール40重量%、ポリ塩化ビニル45重量%含む膜）を製作した。上記膜より本電極及びブランク電極を製作し、基本特性を検討した。いずれの電極も塩素イオンの検量線は0.0001～0.5mol/lの濃度範囲で直線となり、スロープ感度は $-5.2 \sim -5.3 \text{ mV/decade}$ の感度を示した。炭酸水素イオンに対する選択係数は単独溶液法で0.08～0.10と良好であった。次にプール血清を試料として寿命試験

4

を行った。本電極では4000検体測定後も -4.5 mV/decade のスロープ感度を示したのに対し、ブランク電極では1500検体測定時に -4.5 mV/decade にスロープ感度が低下し、アミンの添加により電極寿命が3倍に向上したことが明らかであった。

【0009】

【発明の効果】請求項1に対応した効果として、塩素イオン選択性膜の寿命が2倍以上に向上した。請求項2に対応した効果として塩素イオン選択性電極の寿命が3倍以上に向上した。

【図面の簡単な説明】

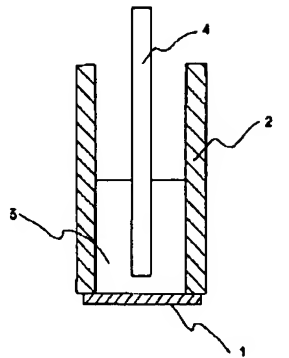
【図1】本発明の第1の実施例で用いた塩素イオン選択性電極の正面断面図である。

【符号の説明】

1…感応膜、2…電極ボディ、3…内部液、4…内部電極

【図1】

図 1



- 1…感応膜
- 2…電極ボディ
- 3…内部液
- 4…内部電極